

09/890144

R U B L I Q U E F R A N C E



PCT/FR00/00167

REC'D 04 FEB 2000	
WIPO	PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 28 JAN. 2000

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

**DOCUMENT DE
PRIORITE**
PRESENTE OU TRANSMIS
CONFORMEMENT A LA REGLE
17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : (1) 42.94.52.52 Télécopie : (1) 42.93.59.30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

<p style="text-align: right;">Réservé à l'INPI</p> <p>DATE DE REMISE DES PIÈCES 26 JAN 1999</p> <p>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL 99 00842 -</p> <p>DÉPARTEMENT DE DÉPÔT 75</p> <p>DATE DE DÉPÔT 26 JAN. 1999</p>		<p>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</p> <div style="text-align: center; border: 2px solid black; border-radius: 50%; padding: 10px; margin: 10px auto; width: 80%;"> CABINET HARLÉ & PHÉLIP 7, Rue de Madrid F - 75008 PARIS Conseils en Propriété Industrielle </div> <p>n° du pouvoir permanent 61 165 K FR références du correspondant 0153046464 téléphone 0153046464</p> <p>date</p>									
<p>2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> demande divisionnaire</p> <p><input type="checkbox"/> certificat d'utilité <input type="checkbox"/> transformation d'une demande de brevet européen</p> <p style="text-align: center;">demande initiale</p> <p><input type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> certificat d'utilité n°</p> <p><input type="checkbox"/> différé <input checked="" type="checkbox"/> immédiat</p> <p>Établissement du rapport de recherche</p> <p>Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance <input type="checkbox"/> oui <input type="checkbox"/> non</p> <p>Titre de l'invention (200 caractères maximum)</p> <p>lant du type clinker, utilisation et procédé de fabrication d'un tel liant.</p>		<p>3 DEMANDEUR (S) n° SIREN code APE-NAF</p> <p>Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination</p> <p>LAFARGE ALUMINATES</p> <p>Forme juridique</p> <p>S.A.</p> <p>Nationalité (s) FR</p> <p>Adresse (s) complète (s)</p> <p>8, rue Emile Meunier 75782 PARIS CEDEX 16</p> <p>Pays</p> <p>FRANCE</p>									
<p>4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre <input type="checkbox"/> Si la réponse est non, fournir une désignation séparée</p>											
<p>5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES <input type="checkbox"/> requise pour la 1ère fois <input type="checkbox"/> requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission</p>											
<p>6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE</p> <table style="width: 100%;"> <tr> <td>pays d'origine</td> <td>numéro</td> <td>date de dépôt</td> <td>nature de la demande</td> </tr> <tr> <td> </td> <td> </td> <td> </td> <td> </td> </tr> </table>				pays d'origine	numéro	date de dépôt	nature de la demande				
pays d'origine	numéro	date de dépôt	nature de la demande								
<p>7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n° date n° date</p>											
<p>8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (nom et qualité du signataire - n° d'inscription)</p> <p>MICHELET Alain C.P.I. bm (92-1176 I) Cabin t HARLE ET PHELIP</p>		<p>SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION SIGNATURE APRES ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI</p>									

DEPARTEMENT DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

9900842

TITRE DE L'INVENTION :

Liant du type clinker, utilisation et procédé de fabrication d'un tel liant.

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

LAFARGE ALUMINATES

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

FALASCHI Jean-Pierre
Rue St Pierre - 07400 LE TEIL

FRYDA Hervé
85 rue des Charmettes - 69100 VILLEURBANNE

LETOURNEUX Jean-Pierre
7, rue du Serbier - 38090 VILLEFONTAINE

TOUZO Bruno
19 Boulevard du 4 Septembre - 38500 VOIRON

VIALLE Michel
Le Mas de l'Eglise - MONTCRACHIER
38300 CRACHIER

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

PARIS, LE 26 JANVIER 1999



MICHELET Alain
C.P.I. bm (92-1176 I)
Cabinet HARLE ET PHELIP

La présente invention est relative à un liant du type clinker comprenant du spinelle magnésien et au moins un aluminat de calcium, avec une teneur en chaux inférieure à 15 % en poids sec du liant. Elle concerne également une utilisation et un procédé de fabrication d'un tel liant.

5 La métallurgie de l'acier en poche a évolué ces dernières années jusqu'à devenir un point clé du processus de production de l'acier. Une poche est un véritable réacteur chimique avec des températures internes pouvant atteindre 1700°C et pouvant contenir jusqu'à 300 tonnes de matière en fusion. Les bétons réfractaires (façonnés puis, de plus en plus, monolithiques)
10 utilisés traditionnellement dans les poches acier ne sont plus satisfaisants et leurs performances dans ce domaine doivent être améliorées.

Notamment, les poches acier contiennent des couches d'usure, en contact avec l'acier et le laitier, et particulièrement exposées à l'infiltration de laitiers et à de la corrosion. Ces couches d'usure devraient être à même de
15 résister au mieux à de telles agressions.

On s'intéresse notamment et plus spécifiquement à des bétons monolithiques à basse teneur en chaux (inférieure à 2,5 % en poids sec du béton) dits bétons LCC (Low Cement Concrete), et à très basse teneur en chaux (inférieure à 1 % en poids sec du béton) dits bétons ULCC (Ultra Low
20 Cement Concrete). La faible teneur en chaux de ces bétons est favorable à l'obtention d'une haute réfractarité, requise pour des applications à des poches acier.

La demanderesse a exposé dans la publication UNITECR'97, vol. III, pp. 1347-1354 (1997) de N. Bunt, C. Revais et M. Vialle, intitulée « Additives
25 in calcium aluminat cement containing castables », une étude de bétons réfractaires monolithiques coulables à base de mélange de ciment alumineux et de spinelle magnésien, et notamment à faible teneur en chaux. Le spinelle magnésien et les aluminates de calcium contenus dans le ciment alumineux y ont respectivement des fonctions de constituant réfractaire et de constituant
30 hydraulique.

Les bétons décrits dans cette publication posent des difficultés pour obtenir une rhéologie satisfaisante et une mise en œuvre aisée.

Il a été proposé d'autres solutions pour réaliser des bétons réfractaires au moyen d'un clinker à base de spinelle magnésien et d'aluminates de
35 calcium.

Ainsi, le brevet FR-1.575.633 divulgue un ciment réfractaire alumineux obtenu à partir d'un mélange de 30 à 50 % de dolomie et de 50 à 70 % d'alumine calcinée, par cuisson jusqu'à clinkérisation ou fusion.

Le document FR-2.043.678 est une demande de certificat d'addition
5 rattaché au brevet FR-1.575.633, qui décrit un ciment réfractaire alumineux à base de spinelle magnésien et d'aluminates de calcium, obtenu à partir d'un mélange de dolomie et de bauxite calcinée ou d'alumine calcinée, de chaux et de magnésie, par cuisson jusqu'à la clinkérisation ou la fusion.

La demande de brevet japonais JP-8-198649 est, quant à elle, relative
10 à une composition de ciment ou béton réfractaire à base d'un matériau d'aluminate de calcium préparé à partir de chaux, d'alumine et de magnésie, par fusion et/ou calcination.

Les compositions des trois derniers documents mentionnés ci-dessus présentent l'inconvénient de ne pas être suffisamment bien adaptées à des
15 applications réfractaires pour poches acier, notamment pour la réalisation de bétons LCC ou ULCC aptes à résister à l'infiltration de laitiers dans les poches acier et à la corrosion en résultant.

L'invention concerne un liant du type clinker particulièrement adapté à la fabrication de poches acier, et ayant notamment par rapport aux liants
20 connus, une très bonne résistance à l'infiltration de laitiers et à la corrosion.

Le liant de l'invention permet la réalisation de bétons monolithiques réfractaires LCC ou ULCC à base de spinelle magnésien, autorisant une mise en œuvre avec une réactivité (temps de prise) et une rhéologie (fluidité, coulage) très satisfaisantes.

25 L'invention concerne aussi l'utilisation d'un tel liant pour la fabrication d'un béton réfractaire.

Elle a également pour objet un procédé de fabrication d'un tel liant, permettant une mise en œuvre aisée à partir de matières premières couramment disponibles et, avantageusement, à une température de cuisson
30 basse (inférieure à 1800°C).

D'autres avantages que permet d'obtenir le liant de l'invention, outre la réfractarité et la résistance à l'imprégnation par des laitiers et à la corrosion, sont les suivants :

- suppression de la phase $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (notée C_{12}A_7), excepté
35 éventuellement dans un clinker fortement sous-cuit et seulement de manière

transitoire, cette phase pouvant entraîner des difficultés de raidissement de formulations de béton ;

- microstructure du liant favorable à son broyage pour atteindre des finesses granulaires élevées, améliorant la résistance à la corrosion, et

- 5 - teneur très basse en magnésie libre résiduelle, c'est-à-dire non combinée en spinelle magnésien, permettant d'éviter la génération de fissures dues à l'hydratation de la magnésie libre en brucite pendant l'étape de mise en service du béton réfractaire obtenu à partir du liant.

L'invention a ainsi pour objet un liant du type clinker comprenant :

- 10 - du spinelle magnésien et
 - au moins un aluminat de calcium,

avec une teneur en chaux inférieure à 15 % en poids sec du liant.

Selon l'invention, le spinelle magnésien représente entre 68 % et 81 % en poids sec du liant.

- 15 De manière surprenante, ces proportions élevées du spinelle magnésien permettent d'obtenir les avantages précités, en particulier de bonnes propriétés de résistance à la corrosion.

Par contraste, les liants connus du type clinker comprenant du spinelle magnésien et des aluminates de calcium et avec une teneur en chaux inférieure à 15 % ont des teneurs en spinelle magnésien sensiblement inférieures. En particulier, les documents FR-1.575.633 et FR-2.043.678 mentionnent des proportions comprises entre 25 et 45 % de spinelle magnésien.

- 20 Le document JP-8-198649 concerne pour sa part un liant avec une teneur en chaux comprise entre 15 % et 30 %, donc inapproprié à la fabrication de bétons LCC ou ULCC.

Par « liant du type clinker », on inclut non seulement le clinker lui-même, donc le produit avant broyage, mais aussi le clinker broyé.

- 30 Ce clinker peut être obtenu, soit à haute température (supérieure à 1800°C) par fusion, par exemple au four électrique, soit, avantageusement, par calcination (frittage) à basse température (inférieure à 1800°C).

Préférentiellement, le liant est utilisé pour la fabrication d'un béton dont il fournit les particules fines de spinelle magnésien. La formulation du béton est alors avantageusement complétée par des alumines réactives fines et par

35 du spinelle magnésien gros, ainsi que par d'autres granulats.

La proportion élevée de spinelle magnésien dans le liant permet de fournir la totalité du spinelle fin du béton, en évitant les problèmes posés par un mélange direct de ciment alumineux et de spinelle magnésien, comme dans le document UNITECR'97 cité plus haut. De plus, le béton ainsi
5 constitué peut avoir une basse ou une très basse teneur en chaux.

De manière préférée, les aluminates de calcium sont sous forme cristallisée.

Plus précisément, il est avantageux que les aluminates de calcium soient essentiellement constitués de CA et de CA₂, avec C = CaO et
10 A = Al₂O₃.

Une telle composition du liant, avec un assemblage MA-CA-CA₂ (avec M = MgO), a pour conséquence surprenante et avantageuse d'éviter la présence de C₁₂A₇, cette phase pouvant conduire à un ciment raidissant.

Avantageusement, les aluminates de calcium CA et CA₂ représentent
15 entre 19 % et 32 % en poids sec du liant. Plus spécifiquement, il est particulièrement intéressant que le liant comprenne, en poids sec du liant :

- 71 ± 2 % de MA (spinelle magnésien),
- 18 ± 2 % de CA et
- 11 ± 2 % de CA₂.

20 Cette composition est en équilibre thermodynamique dans le système CaO-MgO-Al₂O₃, de telle sorte que C₁₂A₇ ne peut pas être présent dans cet assemblage, excepté éventuellement dans un clinker fortement sous-cuit et de manière transitoire.

Dans une variante de réalisation, les aluminates de calcium sont sous
25 forme amorphe, en particulier sous forme vitrifiée.

Préférentiellement, le liant est quasiment exempt de MgO libre résiduelle, au moins tel qu'on peut l'observer sur un spectre de diffraction X du liant.

En pratique, la technique de diffraction X permet de s'assurer que la
30 magnésie libre est en proportion inférieure à 0,5 % en poids sec du liant.

Ainsi, la magnésie présente dans le cru est presque totalement combinée en spinelle. Pendant l'étape de céramisation d'un béton réfractaire à partir du liant, la déshydratation du liant hydraulique pouvant conduire à une pression de vapeur d'eau élevée à l'intérieur du béton, on évite ainsi des
35 générations de fissures dues à l'hydratation de la magnésie en brucite.

Par rapport à UNITECR'97, le béton obtenu peut de plus disposer d'une microstructure particulièrement avantageuse, car comportant une matrice intergranulaire (entre granulats de taille importante) composée de grains beaucoup plus fins. Cette propriété est due à ce que le spinelle magnésien du liant selon l'invention est aisément broyable et permet de produire des grains très fins. Une conséquence de cette finesse est l'amélioration de la résistance à la corrosion.

De préférence, le liant a la composition chimique suivante, en poids sec du liant :

- chaux CaO : 4 à 12 %,
- magnésie MgO : 19 à 23 %,
- alumine Al_2O_3 : 69 à 74 %.

Plus spécifiquement, le liant a avantageusement la composition chimique suivante, en poids sec du liant :

- chaux CaO : 8,4 %,
- magnésie MgO : 20,4 %,
- alumine Al_2O_3 : 71,2 %.

Le liant comprend avantageusement une teneur en SiO_2 inférieure à 0,5 % en poids sec du liant. Cette teneur du cru en silice permet d'obtenir une bonne réfractarité du liant.

De préférence, le liant a une Surface Spécifique Blaine au moins égale à 4000 cm^2/g .

Cette entité est mesurée selon la norme NF EN 196-6. Le liant comporte cette caractéristique après broyage du clinker, la valeur limite indiquée donnant un niveau préféré de finesse des grains qui peut être obtenue avec le liant de l'invention.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'un liant conforme à l'invention pour la fabrication d'un béton réfractaire.

De préférence, le liant est complété par du spinelle magnésien, préférentiellement gros, de telle sorte que le béton contient entre 20 % et 30 % de spinelle magnésien en poids sec du béton.

Cette proportion de spinelle est particulièrement avantageuse car elle permet d'obtenir de bonnes résistances à la fois à la corrosion et à la pénétration de laitiers.

Plus précisément, on réalise avantageusement le béton en mélangeant, en poids sec du béton :

- entre 16 et 27 % du liant,
- entre 2 et 13 % d'alumine fine réactive,
- 5 - entre 0 et 19 % de spinelle gros et
- entre 52 et 71 % de granulats d'alumine.

Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux, on mélange :

- 18 % du liant,
- 10 - 11 % d'alumine fine réactive,
- 11 % de spinelle gros et
- 60 % de granulats d'alumine.

Ces proportions permettent notamment d'obtenir un béton dense, de compacité théorique comprise entre 0,25 et 0,40, dans la mesure où on utilise des courbes granulométriques pouvant satisfaire le modèle mathématique d'Andréasen. Les compositions données ci-dessus autorisent la proportion de 20 % à 30 % de spinelle magnésien

Dans des variantes de réalisation, l'alumine réactive mélangée au liant est remplacée par d'autres matériaux.

20 On met avantageusement en œuvre le liant selon l'invention dans la fabrication de poches acier, préférentiellement pour des couches d'usure de telles poches acier.

L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un liant tel que défini ci-dessus. Selon l'invention, on obtient le liant au moyen d'un frittage par cuisson d'un mélange de matières premières comprenant de la dolomie, de l'alumine et de la magnésie.

Ce mélange, source de CaO , de MgO et de Al_2O_3 , a l'avantage de fournir une très bonne aptitude au frittage, appréciée par la quantité de magnésie non combinée restant après clinkérisation.

30 Avantageusement, les matières premières vérifient les caractéristiques suivantes, séparément ou en combinaison :

- la dolomie est naturelle : cette dolomie conduit, lors de sa décomposition pendant la clinkérisation, à la formation de produits très réactifs et elle présente également l'avantage d'être économique ;

- l'alumine est métallurgique : cette alumine a l'avantage d'être très réactive ;

- la magnésie est réactive, préférentiellement caustique et préférentiellement avec une granulométrie à 100 % inférieure à 40 μm : la granulométrie fine de la magnésie est particulièrement intéressante, car elle favorise une combinaison totale de la magnésie et évite ainsi la présence de magnésie résiduelle.

Dans deux modes de réalisation particulièrement avantageux, on utilise respectivement les assemblages suivants, la dolomie, l'alumine et la magnésie étant désignées par leurs noms commerciaux :

- Dolomie Samin - Alumine Sandy - Magnésie Briquette

- Dolomie Samin - Alumine Pêchiney - Magnésie MagChem40

De préférence, avant cuisson, les matières premières sont broyées jusqu'à une granulométrie correspondant à un rejet d'au plus 2 % à un tamis de 65 μm .

Ce co-broyage des matières premières permet d'accélérer les réactions chimiques en phase solide.

On effectue avantageusement la cuisson à une température comprise entre 1400°C et 1600°C.

Ces températures de cuisson relativement basses sont avantageuses sur le plan industriel et économique.

De manière avantageuse, on évalue le degré d'avancement de la cuisson en mesurant le taux de magnésie libre en poids sec du mélange, par exemple par diffraction X.

Ce taux est en effet représentatif de la clinkérisation en cours.

Une fois le liant du type clinker obtenu, on procède préférentiellement à un broyage de ce clinker. On le met ensuite avantageusement en œuvre dans la fabrication de béton à base de spinelle magnésien.

La présente invention sera illustrée et mieux comprise à l'aide de modes de réalisation et de mise en œuvre particuliers, aucunement limitatifs, en référence aux figures annexées sur lesquelles :

- la figure 1 représente, en section longitudinale, une poche acier fabriquée notamment au moyen du liant selon l'invention ;

- la figure 2 montre un agrandissement d'une partie des bords de la poche acier de la figure 1 ;

- la figure 3 représente les courbes granulométriques comparatives du spinelle d'un liant selon l'invention et de deux spinelles courants ;

- la figure 4 est une photo montrant avec un agrandissement 200, la microstructure après céramisation d'un béton réfractaire connu à base d'un mélange direct de ciment alumineux (commercialisé sous la référence "S71") et de spinelle magnésien (comme exposé dans la publication UNITECR'97 citée plus haut) ;

- la figure 5 est une photo montrant avec un agrandissement 200, la microstructure après céramisation d'un béton réfractaire CMA obtenu à partir d'un liant selon l'invention.

Un liant du type clinker, comprenant du spinelle magnésien représentant entre 68 % et 81 % en poids sec du liant et des aluminates de calcium, est utilisé pour la fabrication d'un béton réfractaire employé dans la réalisation d'une poche acier. Une telle poche acier 1 (figure 1), de forme sensiblement tronconique, comporte un fond 2, une paroi latérale 3 et un cordon 4 surmontant la paroi latérale 3. La poche acier 1 sert au transport du métal en fusion, mais peut aussi être pourvue de moyens de chauffage produisant un chauffage 10 dans le fond 2. Ce chauffage est par exemple effectué par induction. Dans une variante de réalisation, il est effectué par des électrodes plongeantes.

Les bords 2, 3 et 4 de la poche acier 1 comprennent trois couches successives 5, 6 et 7, de l'intérieur vers l'extérieur de la poche (figure 2), qui sont respectivement une couche d'usure 5, une couche d'isolation 6 et une couche de sécurité 7.

Chacune des trois zones constituées par le fond 2, la paroi latérale 3 et le cordon 4 est formée à partir d'un béton réfractaire distinct, adapté à la zone considérée. La couche d'usure 5 de la paroi latérale 3 et du fond 2 est constituée du béton réalisé à partir du liant défini ci-dessus.

En fonctionnement, on utilise la poche acier 1 en portant à des températures très élevées (pouvant atteindre 1700°C), de l'acier 11 en fusion. L'acier 11 dans la poche acier 1 est contenu dans un espace délimité par le fond 2 et la paroi latérale 3. Il se forme alors au-dessus de l'acier 11, un laitier 12 qui est quant à lui bordé latéralement par le cordon 4.

On détaille ci-dessous des exemples particuliers de réalisation du liant du type clinker.

Exemple 1

On part de (en poids sec du liant) :

- 23,4 % en poids de dolomie Samin,
- 13,18 % de magnésie Nedmag,
- 63,42 % d'alumine Pechiney,

5

que l'on cuit 5 heures à 1450°C. On détermine la composition du produit final par fluorescence X (tableau I).

TABLEAU I - Composition du clinker obtenu

10

Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
Pourcentage	0,1	71,4	0,2	8,6	19,6

L'étude par diffraction X du clinker formé indique que seules les phases désirées sont présentes, à savoir CA, CA₂ et MA (avec C = CaO, A = Al₂O₃ et M = MgO).

15

L'importance du choix des matières premières est mise en évidence par les essais comparatifs suivants.

On réalise un second clinker selon le même mode opératoire que le précédent, mais avec des matières premières différentes : on change l'alumine par de la gibbsite (alumine hydratée) en utilisant les proportions suivantes :

20

- 17,2 % en poids de dolomie Samin,
- 10,1 % de magnésie Nedmag
- 72,7 % de gibbsite,

et on cuit le mélange 5 heures entre 1400 et 1600°C.

25

On mesure, pour les deux clinkers, le taux de combinaison des phases par le rapport des surfaces des pics de diffraction X de MgO et de spinelle MA.

Les résultats sont exposés dans le tableau II.

TABLEAU II - Comparaison des rapports MgO/MA
(rapport des surfaces de pics en diffraction X)

Matières premières	MgO/MA
Dolomie/Alumine/Magnésie	0,06
Dolomie/Gibbsite/Magnésie	0,35

5

On constate ainsi que le taux de combinaison de la magnésie avec l'alumine pour former le spinelle dépend des matières premières utilisées. Le choix de celles-ci est donc bien fondamental.

Le spinelle obtenu dans le liant de l'exemple 1 avec le mélange
10 dolomie/alumine/magnésie bénéficie d'une grande finesse de grains au regard des spinelles disponibles sur le marché. Ceci est illustré par une comparaison des diamètres de particules entre le spinelle du liant ci-dessus et le spinelle commercialisé sous le nom ALCOA AR78 DIN70.

Cette comparaison est effectuée au moyen d'un appareil de mesure
15 commercialisé sous le nom Malvern Mastersizer (modèle S), faisant appel à la théorie de MIE avec la présentation « 3QHD » dont les spécificités sont : indice de réfraction des particules égal à 1,729, indice d'absorption des particules égal à 0,1 et indice de réfraction du liquide porteur égal à 1,33. On trace ainsi (figure 3) trois courbes 23 à 25 donnant respectivement pour des
20 spinelles connus (courbes 23 et 24) et le spinelle du liant ci-dessus (courbe 25), en fonction du diamètre des particules exprimé en μm (axe 21), le pourcentage cumulé du volume total (axe 22). On constate ainsi que le spinelle du liant ci-dessus comprend des particules sensiblement plus petites que celles des spinelles connus.

25

Exemple 2

On réalise un clinker CMA selon l'invention à partir de 23 % de dolomie, 13,5 % de magnésie et 63,5 % d'alumine que l'on cuit 5 heures à 1450°C et on obtient un clinker CMA de composition :

30

- CaO : 8,4 %
- MgO : 20,4 %
- Al₂O₃ : 71,2 %

Le diagramme de la diffraction par rayons X du clinker cuit montre que seules les trois phases attendues CA, CA₂ et MA sont présentes.

On réalise un béton réfractaire à partir de ce clinker en mélangeant les matières premières suivantes (tableau III).

5

TABLEAU III - Matières premières pour la fabrication du béton

Matières premières	% massique
Granulats grossiers d'alumine tabulaire ALCOA T60(0-7 mm)	61
Granulats de spinelle Haicheng Houyin Magnesite Products MAS 76 (< 1 mm)	11
Fines d'alumine calcinée ALCOA CT 3000 SG	10
Clinker CMA ci-dessus	18
Dispersants (mélange de Polyacrylates - Darvan 7S - et d'acide citrique)	0,1

On mélange ces ingrédients avec 4,7 % d'eau par rapport à la formulation de béton.

On mesure les propriétés qui suivent de ce béton réfractaire :

- on observe un fort dégazage du béton, ce qui indique que le béton se met en place correctement sans emprisonner de bulles d'air, diminuant ainsi la porosité du réfractaire et donc améliorant sa résistance à la corrosion par le laitier ;

- le raidissement du béton a lieu au bout de 40 mn.

On constate, par des tests mécaniques classiques normalisés et des tests de corrosion, que le béton répond à des exigences de bonne tenue pour des applications comme couche d'usure dans des poches acier.

On peut également observer que le béton obtenu a une microstructure présentant une matrice intergranulaire composée de grains très fins, notamment en comparaison d'un béton réfractaire obtenu par mélange direct de ciment alumineux et de spinelle magnésien (figures 4 et 5).

25

REVENDICATIONS

1. Liant du type clinker comprenant :
 - du spinelle magnésien et
 - au moins un aluminat de calcium,
- 5 avec une teneur en chaux inférieure à 15 % en poids sec du liant,
caractérisé en ce que le spinelle magnésien représente entre 68 % et 81 % en poids sec du liant.
2. Liant selon la revendication 1, caractérisé en ce que les aluminates de calcium sont essentiellement constitués de CA et de CA₂, avec C = CaO et
10 A = Al₂O₃.
3. Liant selon la revendication 2, caractérisé en ce que les aluminates de calcium CA et CA₂ représentent entre 19 % et 32 % en poids sec du liant.
4. Liant selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'il comprend, en poids sec du liant, 71 ± 2 % de spinelle magnésien, 18 ± 2 % de CA et
15 11 ± 2 % de CA₂.
5. Liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il est quasiment exempt de MgO libre résiduelle, au moins tel qu'on peut l'observer sur un spectre de diffraction X du liant.
6. Liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en
20 ce qu'il a la composition chimique suivante, en poids sec du liant :
 - chaux CaO : 4 à 12 %,
 - magnésie MgO : 19 à 23 %,
 - alumine Al₂O₃ : 69 à 74 %.
7. Liant selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il a la
25 composition chimique suivante, en poids sec du liant :
 - chaux CaO : 8,4 %,
 - magnésie MgO : 20,4 %,
 - alumine Al₂O₃ : 71,2 %.
8. Liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé
30 en ce qu'il comprend une teneur en SiO₂ inférieure à 0,5 % en poids sec du liant.
9. Liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il a une Surface Spécifique Blaine au moins égale à 4000 cm²/g.
10. Utilisation d'un liant conforme à l'une quelconque des
35 revendications 1 à 9, pour la fabrication d'un béton réfractaire.

11. Utilisation d'un liant selon la revendication 10, caractérisée en ce que le liant est complété par du spinelle magnésien, préférentiellement gros, de telle sorte que le béton contient entre 20 % et 30 % de spinelle magnésien en poids sec du béton.

5 12. Utilisation d'un liant selon la revendication 11, caractérisée en ce qu'on réalise le béton en mélangeant, en poids sec du béton :

- entre 16 et 27 % du liant,
- entre 2 et 13 % d'alumine fine réactive,
- entre 0 et 19 % de spinelle gros et
- 10 - entre 52 et 71 % de granulats d'alumine,

et préférentiellement :

- 18 % du liant,
- 11 % d'alumine fine réactive,
- 11 % de spinelle gros et
- 15 - 60 % de granulats d'alumine.

13. Utilisation d'un liant selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisée en ce qu'on le met en œuvre dans la fabrication de poches acier (1), préférentiellement pour des couches d'usure (5) de telles poches acier (1).

20 14. Procédé de fabrication d'un liant conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on obtient le liant au moyen d'un frittage par cuisson d'un mélange de matières premières comprenant de la dolomie, de l'alumine et de la magnésie.

25 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que la dolomie est naturelle.

16. Procédé selon l'une des revendications 14 ou 15, caractérisé en ce que l'alumine est métallurgique.

30 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, caractérisé en ce que la magnésie est réactive, préférentiellement caustique et préférentiellement avec une granulométrie à 100 % inférieure à 40 μm .

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 17, caractérisé en ce qu'avant cuisson, les matières premières sont broyées jusqu'à une granulométrie correspondant à un rejet d'au plus 2 % à un tamis de 65 μm .

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 18, caractérisé en ce qu'on effectue la cuisson à une température comprise entre 1400°C et 1600°C.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 19, caractérisé en ce qu'on évalue le degré d'avancement de la cuisson en mesurant le taux de magnésie libre en poids sec du mélange.



— Le Mandataire
Cabinet HARLE & PHELIP

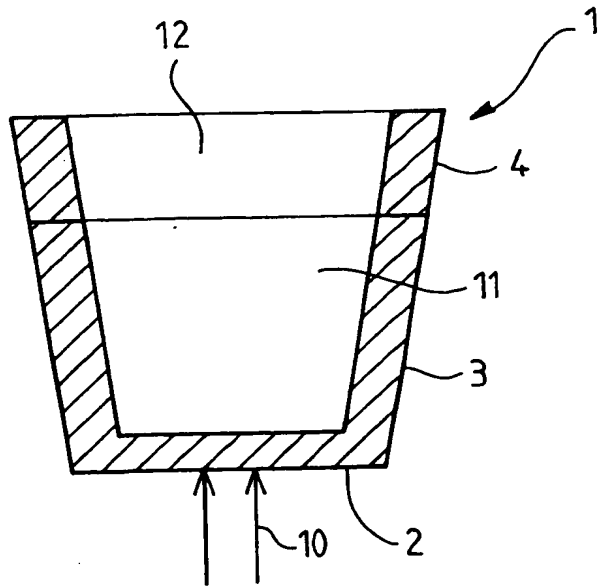


FIG. 1

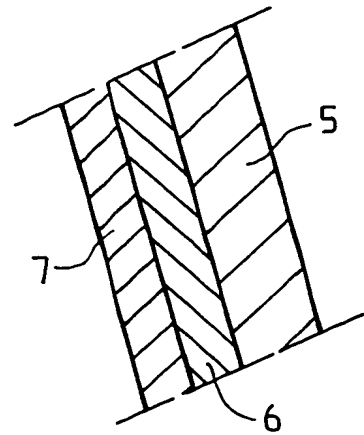


FIG. 2

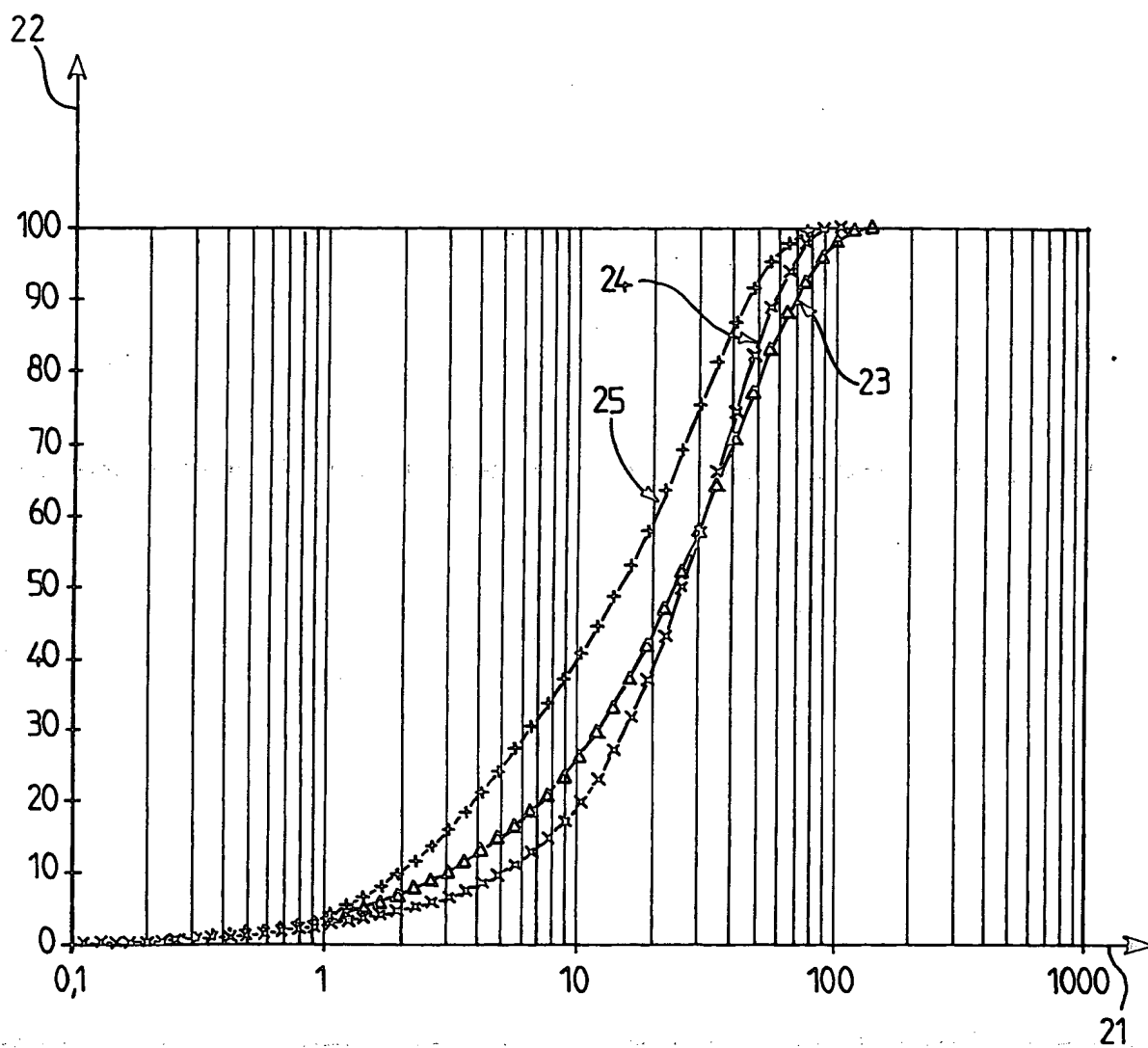


FIG.3

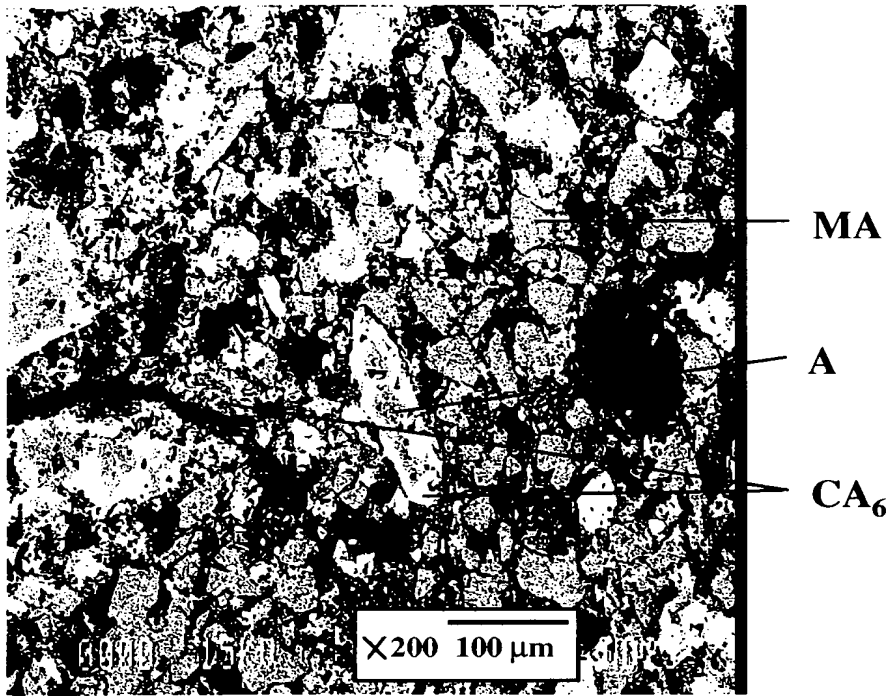


FIG. 4

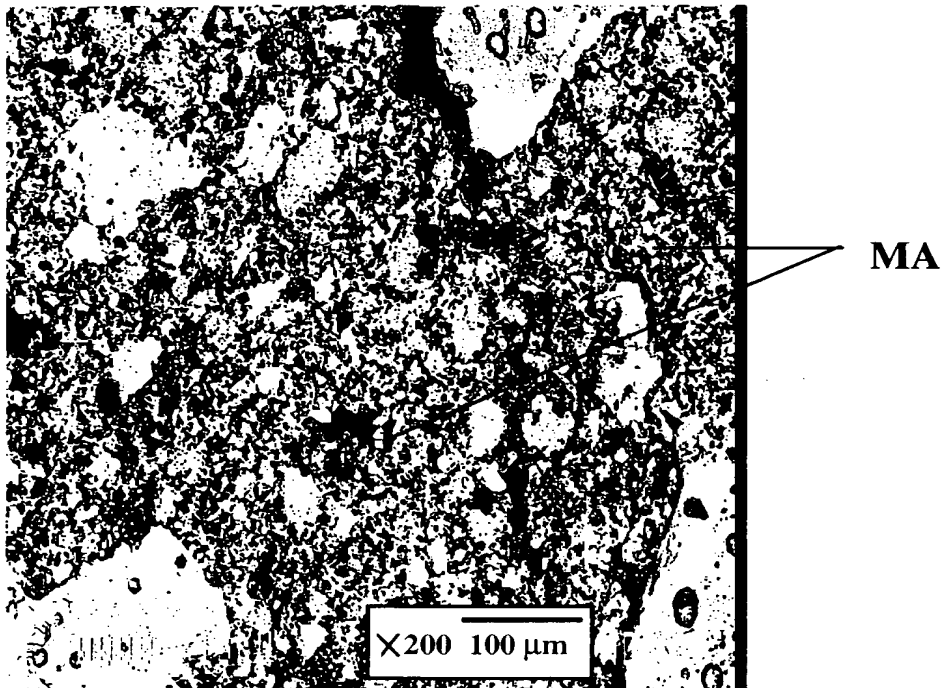
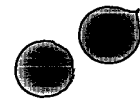


FIG. 5



11

